Umlagerung von Rhodanketonen in Oxythiazole und Reduction der letzteren zu Thiazolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEONIDAS A. ARAPIDES
aus **Jkonion** (Klein-Asien).

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmann
1888.

Umlagerung von Rhodanketonen in Oxythiazole und Reduction der letzteren zu Thiazolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEONIDAS A. ARAPIDES
aus **Ikonion** (Klein-Asien).

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmann
1888.

Vorliegende Arbeit wurde vom Mai 1887 bis zum März 1888 im analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Es möge mir hier gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, **Herrn Professor Dr. A. Hantzsch**, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, meinen wärmsten Dank für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0077

Umlagerung von Rhodanketonen in Oxythiazole und Reduction der letzteren zu Thiazolen.

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung der Rhodanide auf gechlorte Ketone datiren bereits mehrere Jahre zurück und beschränken sich auf eine flüchtige Charakteristik der hierbei resultirenden Körper, welche man, als im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CO.R \\ | \\ CH_2.Cl \end{array} + K.SCN = \begin{array}{l} CO.R \\ | \\ CH_2 \end{array} - SCN + KCl$$

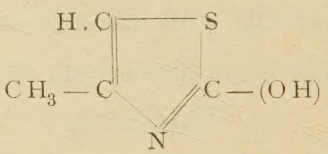
entstanden, einfach als Rhodanketone auffassen zu sollen glaubte.

So haben *Tscherniac und Hellon* vor vier Jahren das Einwirkungsproduct von Rhodanbaryum auf Chloraceton als *„Rhodanaceton"* $CH_3.CO.CH_2-SCN$ beschrieben[1]) und eine noch ältere Notiz von *Dyckerhoff* erwähnt kurz das analog von Bromacetophenon resultirende *„Rhodanacetophenon"* und ein durch Einwirkung von conc. Salzsäure aus letzterem hervorgehendes *„Polymeres"*[2]).

[1]) Berl. Ber. XVI. 349.

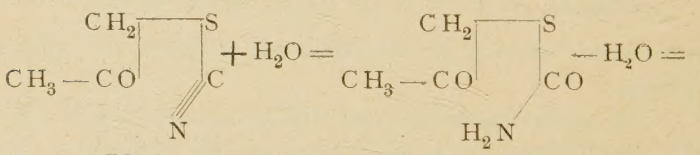
[2]) Ber. X. 119.

Erst Ende vorigen Jahres haben *A. Hantzsch und J. Weber* bei dem erneuten Studium der ersteren Reaction gefunden, dass das unter den von *Tscherniac und Hellon* eingehaltenen Bedingungen erhaltene Product nicht ein Sulfocyanderivat des Acetons ist, sondern ein Isomeres desselben darstellt; es ist vielmehr ein Hydroxylderivat des Pyridins der Thiophenreihe, des *„Thiazols“*[1]) und zwar im Sinne der Formel:

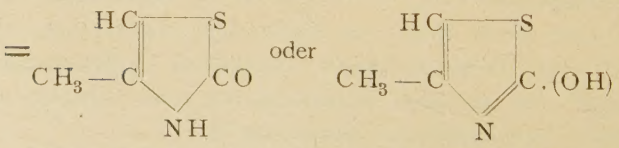


meso-Methyloxythiazol.

Diese Umlagerung des Rhodanacetons in ein Oxythiazol wurde bereits an genannter Stelle so interpretirt, dass die Sulfocyangruppe $-S-C\equiv N$ zuerst unter Wasseraufnahme in die Gruppe $-S-CO-NH_2$ übergehe und deren Amid mit dem Carbonyl des Ketons reagirend unter Wasseraustritt den Thiazolring bilde. Dieser Prozess würde hiernach unter Bildung folgender Zwischenproducte verlaufen:



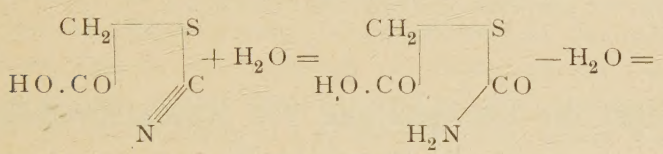
Rhodanaceton *Carbaminthioaceton*



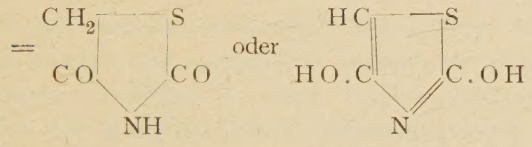
Methyl-Pseudooxythiazol. *Methyloxythiazol.*

[1]) Ber. XX. 3127.

Die Annahme eines derartigen Reactionsverlaufes konnte damals nur durch den Hinweis auf die ganz ähnliche Umwandlung der Rhodanessigsäure in die sog. „Senfölessigsäure" gestützt werden, indem in diesem Falle sowohl das Anfangsglied, die Rhodanessigsäure, als auch das Zwischenproduct, die sog. Carbaminthioglycolsäure sich isoliren liessen:



Rhodanessigsäure, *Carbaminthioglycolsäure,*



Pseudodioxy- oder Dioxy-Thiazol
(Senfölessigsäure).

Dagegen sind die entsprechenden Phasen bei der Umwandlung der Rhodanacetone bisher noch nicht nachgewiesen worden; es war lediglich constatirt, dass das Endproduct wirklich „Methyloxythiazol" ist, während es dahin gestellt blieb, ob sich das Rhodanaceton und das „Carbaminthioaceton" nicht auch unter geeigneten Bedingungen isoliren liessen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung durch den Nachweis des betreffenden ursprünglichen und des secundären Zwischenproductes darzuthun, bildet die erste Aufgabe dieser Arbeit.

Im zweiten Theile derselben ist das ebenso wichtige Problem gelöst, die wirkliche Existenz des *„Thiazolringes"* in den betreffenden *„Oxythiazolen"* durch Ueberführung dieser Hydroxylderivate in die *„freien Thiazole"* nachzuweisen. Es

genügte für diesen Zweck, an einem Beispiel durchzuführen, dass die so erhaltene Base ein vollständiges Analogon des Pyridins ist, um die oben angenommenen Formeln dieser Isomeren der Rhodanketone gegen jeden Einwurf sicher zu stellen.

I.
Ueber die Umwandlung von Rhodanketonen in Oxythiazole.

Nach den obigen Auseinandersetzungen musste also durch Einhalten günstiger Bedingungen und Auswahl passender ketonartiger Körper zuerst nachgewiesen werden als primäres Einwirkungsproduct von Rhodaniden auf gechlorte Ketone das wahre *α„Rhodanketon“*; zweitens das der secundären Phase entsprechende, durch Wasseranlagerung an die Sulfocyangruppe hervorgehende Zwischenproduct des *„Carbaminthioketons“*; drittens endlich, erst in letztere Linie aus den vorhergehenden Substanzen zu erhalten, als Endproduct das *„Oxythiazol“*.

Die Voraussetzung, dass die Repräsentanten dieser nach den am Rhodanaceton von *A. Hantzsch und J. Weber* gemachten Beobachtungen jedenfalls sehr leicht in einander übergehenden Körperklassen in der Phenylreihe noch die grösste Beständigkeit besitzen dürften, hat sich durch das Experiment als vollständig richtig erwiesen.

A.

Die Umwandlung aromatischer Rhodanketone in Oxythiazole

soll daher, am Acetophenon durchgeführt, derjenigen des gewöhnlichen Rhodanacetons vorangestellt werden; hier sind in der That die drei Substanzen: Rhodanacetophenon, Carbaminthioacetophenon, Phenyloxythiazol mit Leichtigkeit isolirbar und die Bedingungen ihres Ueberganges in einander festzustellen.

1. Rhodanacetophenon.

$C_6H_5.CO.CH_2.SCN.$

Bereits vor elf Jahren beschrieb *Dyckerhoff* das beim Zusammenbringen von Chloracetophenon mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung entstehende Product; wenn dasselbe damals nur auf Grund seiner empirischen Zusammensetzung als ein Rhodanketon aufgefasst werden konnte, so musste nach den inzwischen von *A. Hantzsch und J. Weber* aufgefundenen Thatsachen zuerst constatirt werden, ob hier auch wirklich eine ketonartige Verbindung oder nicht bereits ein Oxythiazol vorliege.

Zur Darstellung dieses Körpers wählte ich statt Chloracetophenon das bequemer zu erhaltende Bromacetophenon und ebenso statt Rhodankalium das in Alkohol leicht lösliche und deshalb glatter reagirende Baryumsalz. Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen scheidet sich unter starker

Wärmeentwickelung sofort die Hauptmasse des Brombaryums ab; man filtrirt und kocht zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade, bis die Rhodanreaction nicht mehr nachzuweisen ist. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich lange, etwas gelb gefärbte Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig weiss werden. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Das gebildete Product löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, nicht in Wasser. Aus concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt es in kleinen Nadeln, aus verdünnten Lösungen meist in ähnlichen, bisweilen acht Centimeter langen Nadeln, bisweilen auch in grossen, dicken, rhombischen Prismen, combinirt mit Pyramiden. Die reinen Krystalle schmelzen bei 74^0 und zwar unter schwacher Bräunung, indess unzersetzt; erst beim starken Erhitzen zersetzen sie sich; vorsichtig erwärmt, sublimiren sie in stark glänzenden Nadeln von unverändertem Schmelzpunkte 74^0.

Da diese Substanz schon von *Dyckerhoff* analysirt worden ist und alle Angaben über ihre physikalische Eigenschaften bestätigt werden konnten, so wurde von einer nochmaligen Analyse abgesehen; dagegen musste ihre Keton-Natur noch besonders nachgewiesen werden.

Das Vorhandensein einer Carbonylgruppe wurde dadurch bewiesen, dass die Substanz mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung unter Erwärmung das entsprechende Oxim lieferte, welches zwar wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht weiter untersucht werden konnte, indess als echtes Oxim in Alkali löslich war und durch Säuren wieder gefällt wurde. Die Isolirung des reinen Oxims konnte um so eher unterbleiben, als ein analoges Ketoxim der Fettreihe auf p. 22 genau beschrieben werden wird.

Schon aus dem angeführten Verhalten geht hervor, dass das Rhodanacetophenon ein recht beständiger Körper ist und

jedenfalls lange nicht so leicht in das isomere Oxythiazol übergeht, wie das Rhodanaceton. Selbst durch kochendes Wasser wird es nicht verändert; erst durch Salzsäure liefert es, analog der Umwandlung der Rhodanessigsäure in Carbaminthioglycolsäure und Senfölessigsäure, die entsprechenden Reactionsproducte; beide entstehen hier jedoch neben einander, wenn auch, je nach den Bedingungen, in wechselnder Menge.

Bei der Behandlung des Rhodanacetophenons mit concentrirter Salzsäure ist, selbst bei gelindem Erwärmen, keine Reaktion zu bemerken; beim Kochen löst sich das vorher geschmolzene Keton ziemlich rasch auf und bildet für einige Augenblicke eine fast klare Lösung, alsdann ist die erste Phase, die Umwandlung in Carbaminthioacetophenon, vollzogen; beim weiteren Kochen erstarrt die Flüssigkeit dagegen wieder zu einem dicken Brei glänzender Nadeln — dieselben sind das Endproduct, das Phenyloxythiazol.

---

2. Carbaminthioacetophenon.

$C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2$

ist nach obigem in der Lösung des Rhodanketons in conc. Salzsäure enthalten; jedoch nicht im freien Zustande, sondern, da es merkwürdiger Weise schwach basische Eigenschaften besitzt, als

Salzsaures Salz.

$C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2, HCl.$

Man erhält dasselbe am reinsten und in reichlicher

Menge, wenn man das Rhodanketon so lange mit conc. Salzsäure kocht, bis eben eine geringe Abscheidung des Oxykörpers stattfindet, hierauf sofort filtrirt und das Filtrat ebenso rasch mit Wasser versetzt: alsdann scheiden sich augenblicklich seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 175°—180° ab.

Die Chlorbestimmung des frisch bereiteten lufttrockenen Salzes ergab aus 0,1798 gr. Substanz 0,1015 gr. Chlorsilber und 0,0086 gr. Silber:

oder in Procenten:

Berechnet für $C_9H_{10}SNO_2Cl$	Gefunden
Cl . . . 15,15	15,51 Pct.

Das Salzsaure Salz besitzt einen schwach aromatischen, zum Niessen reizenden Geruch und ist sehr unbeständig; bereits beim Verweilen an der Luft, noch rascher über Schwefelsäure verliert es Salzsäure; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, durch warmes Wasser wird es zersetzt. Nur in kaltem Alkohol löst es sich leicht — aber auch beim Umkrystallisiren aus heisser alkoholischer Lösung erhält man nicht mehr das unveränderte Salz, sondern als Umwandlungsproduct das bei 203° schmelzende Phenyloxythiazol.

Beständiger und deshalb zur Analyse viel geeigneter ist das Platindoppelsalz.

Platindoppelsalz.

$(C_9H_9O_2SN, HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischem Platinchlorid, so fällt sofort ein mikrokrystallinisches, hellgelb gefärbtes Platinsalz, welches in

Alkohol so gut wie unlöslich ist und etwa bei 200° unter Zersetzung schmilzt.

Eine Platinbestimmung aus 0,1026 gr. Substanz ergab 0,0250 gr. Platin.

Eine Verbrennung aus 0,1626 gr. Substanz ergab 0,1614 gr. Kohlensäure und 0,0398 gr. Wasser,

oder in Procenten:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4S_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
C . . .	27,04	27,06 Pct.
H . . .	2,50	2,70 »
Pt . . .	24,33	24,36 »

Höchst auffallender Weise ist das *freie Carbaminthioacetophenon* eine so unbeständige Substanz, dass nur seine Existenz nachgewiesen werden kann, die Substanz selbst aber nicht zu isoliren ist.

Das trockene Chlorhydrat wird bei seiner Schwerlöslichkeit in Wasser selbst durch wässriges Natron in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen aber grösstentheils unter Verharzung zersetzt. Dagegen erzeugt in der concentrirten alkoholischen Lösung des Salzes eine wässrige Lösung von Ammoniumcarbonat sofort und vollständig glatt eine ölige Fällung der Base, welche mit Aether ausgezogen wird. Derselbe hinterlässt aber, selbst beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, nicht Carbaminthioacetophenon, sondern das ursprüngliche *Rhodanacetophenon*. Es hinterblieben nämlich grosse Prismen vom Schmelzpunkt 74°, deren Analyse ebenfalls genau zur Formel derselben, wasserärmeren Substanz stimmte.

Eine Verbrennung aus 0,1858 gr. Substanz ergab 0,4138 gr.

Kohlensäure, eine zweite aus 0,1993 gr. Substanz 0,4442 gr. Kohlensäure und 0,0765 gr. Wasser,

oder in Procenten:

	Berechnet für Rhodanacetophenon.	Gefunden I	II
C	61,00	60,75	60,71 Pct.
H	3,95	(verunglückt) 4,26	»

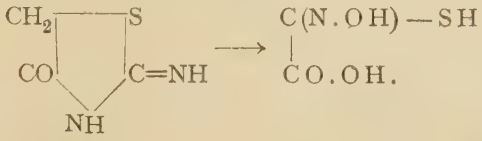
Die Identität des so erhaltenen Körpers mit Rhodanacetophenon bestätigte die vollständige Unlöslichkeit dieses Productes in verdünnter kalter Salzsäure. Gerade dieses letztere Mittel kann aber auch dazu dienen, die Existenz der Base in dem frisch bereiteten ätherischen Auszuge nachweisen. Schüttelt man denselben nämlich *sofort* nach seiner Bereitung mit Säure aus, so hinterbleibt durch Verdunsten desselben so gut wie kein Rückstand, während dafür die Salzsäurelösung durch Natron, in Folge der Ausscheidung des basischen Carbaminthioketons, getrübt wird.

Das Carbaminthioacetophenon ist also nur in seinen Salzen beständig; im freiem Zustande verwandelt es sich, zwar nicht momentan, wohl aber sehr rasch, in das ursprüngliche Rhodanacetophenon zurück.

Durch dieses verschiedene Verhalten gegen Säuren, d. i. Indifferenz des Rhodanacetophenons, und die basische Natur des Carbaminthioacetophenons wird übrigens auch der ohnedem mögliche Einwurf entkräftet, dass die hier besprochenen Salze gar nicht dem Carbaminthioketon als solchen zugehörten, sondern dass sie etwa von Rhodanketon abzuleiten seien und das Wasser nur als Krystallwasser enthielten.

Dass dieses in freiem Zustande nicht zu erhaltene Product wirklich ein Carbaminthioderivat mit der Gruppe $-S-CO-NH_2$ ist, geht auch aus folgendem hervor:

Nach *Andreasch*[1]) erhält man aus Thiohydantoin resp. aus dessen Nitrosoderivat unter Umständen Nitroso- oder vielmehr Isonitrosothioglycolsäure:

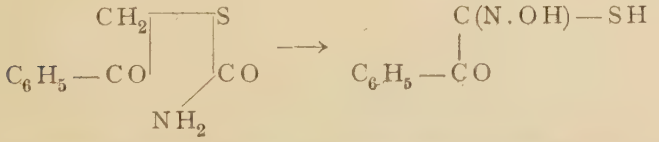


Thiohydantoin. *Isonitrosothioglycolsäure.*

Ein ganz ähnlicher Körper mit derselben ausserordentlich selten beobachteten Gruppe $-C\begin{matrix}=N.OH\\ SH\end{matrix}$ entsteht nun auch aus dem Carbaminthioacetophenon, respectiv dessen Chlorhydrat; dieselbe ist das

Isonitrosothioacetophenon

und es tritt die Analogie mit dem obigen Vorgang bei folgender Formulirung besonders hervor:



Carbaminthioacetophenon. *Isonitrosothioacetophenon.*

Dieses Product wurde Anfangs ganz zufällig erhalten. Bei der Chlorbestimmung des oben beschriebenen salzsauren Salzes wurde dasselbe, um die Abscheidung der Base zu vermeiden, in ziemlich starker, salpetrige Säure enthaltender

[1]) Ber. 13. 601.

Salpetersäure gelöst. Das vorher bis zum Sieden erhitzte Filtrat vom Chlorsilber schied alsdann beim Erkalten prachtvolle, sternförmig gruppirte Nadeln von eigenthümlichem Geruch aus. Dieselben schmelzen bei 75° und gaben keine Salpetersäure-Reaction, waren also nicht das anfänglich vermuthete Nitrat, lieferten aber mit conc. Schwefelsäure eine intensiv carminrothe, durch Zusatz von Wasser unter Trübung verschwindende Färbung, welche der ursprünglichen Base nicht zukommt.

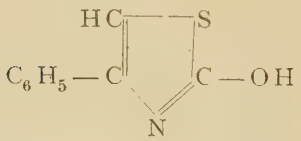
Die Schwefelbestimmung stimmt zu der obigen Formel vorzüglich. 0,0830 gr. Substanz ergab 0,1071 gr. Baryumsulfat:

oder in Procenten:

Berechnet für $C_8H_7O_2SN$	Gefunden
S . . . 17,68	17,70 Pct.

Es ist dieses Product hiernach wahrscheinlich durch gleichzeitige Nitrosirung und Oxydation der Carbamingruppe $—CO—NH_2$ entstanden. Die weitere Untersuchung desselben bleibt vorbehalten.

3. Phenyloxythiazol.



Dieses dritte und letzte Umlagerungsproduct entsteht, wie bereits auf pag. 11 angedeutet, aus der Lösung des

salzsauren Carbaminthioacetophenons durch weitere Einwirkung heisser Salzsäure und auch das reine Salz wird nach pag. 11 beim Versuche des Umkrystallisirens aus warmem Alkohol, besonders rasch durch Zufügen eines Tropfen Salzsäure, quantitativ in das Oxythiazol verwandelt.

Am zweckmässigsten geht man indess direct von Rhodanacetophenon aus. Während concentrirte Salzsäure die Bildung des Carbaminthioderivates begünstigt, erhält man durch *verdünnte* Säure sogleich direct das Phenyloxythiazol. — Wird Rhodanacetophenon in kochende verdünnte Salzsäure eingetragen, so schmilzt es und setzt sich anfangs als ein schwerbewegliches, etwas braun gefärbtes Oel ab. Dasselbe erstarrt bei weiterem Kochen plötzlich zu seideglänzenden Nadeln. In diesem Augenblick hat sich die Umwandlung des Rhodanacetophenons in Oxythiazol vollzogen, denn die Nadeln stellen bereits ohne weitere Reinigung das reine Phenyl-Oxythiazol dar, vom Schmelzpunkte 204°.

Zur Verarbeitung grösserer Mengen des Rhodanketons ist es zweckmässig, die Reaction portionenweise in mehreren Kölbchen neben einander vorzunehmen, da bei Anwendung grösserer Mengen von Rhodanacetophenon auf einmal der rasch erstarrende Oxykörper das geschmolzene noch unveränderte Keton umhüllt und der weiteren Einwirkung von Salzsäure entzieht; in der That bleibt in diesem Falle noch viel Rhodanacetophenon unverändert, während die Ausbeute bei dem oben angegebenen Verfahren quantitativ ist.

Die Schwefelbestimmung ergab denselben Gehalt, welcher sich für die ursprüngliche Substanz berechnet: 0,1049 gr. Substanz ergab 0,1385 gr. $BaSO_4$

oder in Procenten:

Berechnet für C_9H_7SON	Gefunden
S 18,08	18,11 Pct.

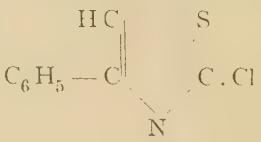
Die Eigenschaften der beiden Isomeren sind indess wesentlich verschieden:

Die Löslichkeit derselben in indifferenten Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol und Aether ist allerdings fast die gleiche; hierdurch wird aber gerade die Annahme einer Polymerie unwahrscheinlich. Dagegen schmilzt die neue Substanz erst bei 204°, also 130° höher als die ursprüngliche und wird, wodurch sie sich als Oxykörper charakterisirt, von Natron schon in der Kälte, von Ammoniak beim Erwärmen leicht gelöst und durch Säuren wieder unverändert gefällt.

Dieses Product, welches jetzt als Phenyloxythiazol zu deuten ist und als solches noch bestimmt nachgewiesen werden wird, ist ebenfalls bereits vor etwa elf Jahren von *Dyckerhoff* auf dieselbe Weise dargestellt, indess wegen des hohen bei 203 bis 204° liegenden Schmelzpunktes als ein *„Polymeres"* angesprochen worden; von demselben ist auch bereits auf die für ein polymeres Keton unerklärliche Eigenschaft aufmerksam gemacht worden, sich in Alkalien unverändert zu lösen, welche sich nunmehr natürlich ungezwungen aus dem Phenolcharakter der Substanz herleitet.

Auch im Allgemeinen unterscheiden sich die drei Glieder dieser genetischen Reihe in ihrem Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien: Das Rhodanketon verhält sich hierbei indifferent, das Carbaminthioderivat ist basischer Natur, das Oxythiazol besitzt schwach saure Eigenschaften.

Phenylchlorthiazol.



Zur weiteren Bestätigung, dass das Phenyloxythiazol

Hydroxyl enthalte, wurde dasselbe der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen; in der That resultirte hierbei das entsprechende Chlorthiazol.

Man erhält dasselbe am zweckmässigsten durch vorsichtiges Erhitzen einer innigen Mischung von einem Mol. Oxythiazol mit anderthalb Mol. Phosphorpentachlorid in einem Paraffinbade bis auf 165°. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in heissem Benzol oder Chloroform gelöst und krystallisirt alsdann in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Durch Wasser wird das Chlorid, indessen erst in der Hitze, unter Bildung von Salzsäure, in den Oxykörper zurückverwandelt.

Hiermit ist die Substanz als ein Phenyl-chlorthiazol genügend charakterisirt; sie theilt die leichte Beweglichkeit des im Thiazolring zwischen Stickstoff und Schwefel befindlichen Chloratoms mit den α Oxy-Pyridinen und Chinolinen und noch mehr mit den entsprechenden ms-Chlor-Benzothiazolen von *A. W. Hofmann*[1]).

Die Chlorbestimmung ergab in mehreren Fällen, trotz wiederholten Umkrystallisirens und des ganz constant bleibenden Schmelzpunktes, stets bis zu 2 Procent Chlor zuviel; wahrscheinlich ist dem Chlorthiazol ein durch partielle Chlorirung des Phenyls entstandenes Dichlorderivat in geringer Menge beigemengt.

---

[1]) Ber. 13. 8.

B.

Umwandlung der aliphatischen Rhodanketone in Oxythiazole.

Wenn für die aromatische Reihe die hier behandelten Umlagerungen in allen Zwischenphasen durch Nachweis des echten Rhodanacetophenons, des Carbaminthioacetophenons und endlich des Ueberganges der beiden Substanzen in Phenyloxythiazol verfolgt werden können, so müssen dieselben Phasen natürlich auch in der Fettreihe ganz analog auftreten; freilich war es nicht nur fraglich, ob die entsprechenden Körper sich gleich leicht würden isoliren lassen, sondern nach den bisher vorliegenden Beobachtungen sogar unwahrscheinlich.

Jedenfalls durchläuft das primäre Einwirkungsproduct von Rhodanbaryum auf Chloraceton die betreffenden Phasen sehr viel leichter. Denn wenn auch *Tscherniac und Hellon* das *„Rhodanaceton"* auf diese Weise erhalten zu haben angeben, so ist doch von *A. Hantzsch und J. Weber* nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction allein in reinem Zustande als Endumwandlungsproduct das isomere Methyloxythiazol zu erhalten ist. Dieser bei 96° schmelzende krystallisirende Körper besitzt alle Eigenschaften eines Phenols und zeigt nicht eine einzige Reaction auf Ketone. Indess deutete eine Beobachtung von *Tscherniac und Hellon* doch darauf hin, dass das ursprüngliche Rhodanaceton bisweilen in dem öligen Reactionsproduct von Chloraceton und Rhodanbaryum enthalten sein musste. Die genannten Autoren erwähnen nämlich, dass das von ihnen erhaltene Oel sich beim Schütteln mit Natriumbisulfit stark erwärme; eine Erscheinung, welche das Vorhandensein eines Ketonkörpers andeutet.

Nun überzeugte ich mich allerdings, dass, wie schon *A. Hantzsch und J. Weber* erwähnen, das krystallisirte Endreactionsproduct, das Methyloxythiazol diese Reaction nicht gab; immerhin ermuthigte diese Angabe doch dazu, dem echten Rhodanaceton nachzuspüren. Bei seiner zweifellos grossen Neigung, unter Wasseraufnahme und nachheriger Wasserabspaltung in das Oxythiazol überzugehen, mussten die Versuche zu seiner Darstellung unter möglichstem Ausschluss von Wasser, Salzsäure und Vermeidung von Erwärmung unternommen werden. In der That ist es so gelungen, das

Rhodanaceton

$CH_3.CO.CH_2-SCN$

zwar nicht in völlig reinem Zustande zu erhalten, jedenfalls aber seine Existenz durch Isolirung eines wohl charakterisirten Derivates sicher zu beweisen.

Zunächst ist das angewandte käufliche Rhodanbaryum, welches zwei Molecüle Wasser enthält, bei 110^0 zu entwässern, sodann auch das Chloraceton, welches beim längeren Stehen häufig in Folge theilweiser Zersetzung Salzsäure enthält, durch Waschen mit verdünntem Natron und nachheriger Destillation zu reinigen; denn die freie Salzsäure könnte noch leichter als das Wasser die Umlagerung befördern. — Hierauf wird das Rhodanbaryum in wenig absolutem Alkohol aufgelöst und die äquivalente Menge Chloraceton in kleinen Portionen unter Kühlung vorsichtig hinzugefügt. Die in diesem Falle nicht gebräunte Flüssigkeit beginnt nach kurzer Zeit das Chlorbaryum als amorphen Niederschlag abzuscheiden. Wird nach mehrstündigem Stehen möglichst rasch abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingedunstet, so hinterbleibt ein dickes, nicht mehr nach Chloraceton riechendes Oel von hellbrauner Farbe, welches sich mit frisch bereitetem primären Natriumsulfit in

der That stark erwärmt, übereinstimmend mit der oben erwähnten Beobachtung, also bei Abwesenheit erheblicher Mengen von Chloraceton das Rhodanaceton enthalten musste.

Zur Reinigung desselben wurde das Oel nach Angaben von *A. Hantzsch und J. Weber* unter Schütteln in kaltem Wasser gelöst, wodurch geringe Mengen theeriger Producte zurückblieben, und dem klaren Filtrate durch Aether wieder entzogen. Beim Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers im Vacuum erhält man das fast reine Rhodanaceton als ein nahezu farb- und geruchloses Oel, welches sich aber besonders beim Stehen an der Luft intensiv rothbraun färbt und gleichzeitig einen eigenthümlichen Geruch annimmt.

Bei der Isomerie zwischen Rhodanaceton und Oxythiazol hätte eine Analyse, welche ja auch schon von *Tscherniac und Hellon* ausgeführt worden ist, keinen Werth gehabt; dafür wurde die Ketonnatur des Oeles bewiesen durch die Ueberführung in das gut charakterisirte

Rhodanacetoxim.

$$CH_3 . C(N . OH) . CH_2 — SCN.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung des Rhodanacetons plötzlich mit einer neutralen Lösung von Hydroxylamin im Ueberschuss, so erwärmt sich die Masse bisweilen bis zur partiellen Verharzung; man hat daher die Hydroxylaminlösung portionenweise und unter Abkühlung zuzusetzen, alsdann scheidet sich das Rhodanacetoxim allmälig in Form gelbgefärbter Prismen aus.

Das einmal gebildete Oxim ist nunmehr ganz beständig, lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen, schmilzt dann bei 135^0 und ist alsdann zufolge der Stickstoffbestimmung vollständig rein; 0,1602 gr. Suhstanz gab 31,2 cc. Stickstoff bei 18^0 und 729 mm. Barometerstand;

oder in Procenten:

Berechnet für $C_4H_6SON_2$	Gefunden
N . . . 21,53	21,55 Pct.

Rhodanacetoxim löst sich schwerer in Aether, leichter in Alkohol als in Wasser auf; desgleichen wird es von Natron aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt.

Aehnlich wie mit Hydroxylamin reagirt das Rhodanaceton auch mit essigsaurem Phenylhydrazin; das sofort ausfallende Hydrazon ist indessen ölig und wurde daher nicht weiter untersucht.

Jedenfalls ist durch die Verbindungsfähigkeit mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin und Phenylhydrazin das primäre Einwirkungsproduct von Rhodanbaryum auf Chloraceton als Rhodanaceton hinreichend charakterisirt.

Die Umlagerung des Rhodanacetons in Methyl-Oxythiazol

vollzieht sich viel leichter als diejenige des Phenylkörpers; und wenn schon das Rhodanaceton deshalb Anfangs übersehen werden konnte, so war ein „Carbaminthioaceton“ $CH_3 . CO . CH_2 \quad S . CO . NH_2$ hier überhaupt nicht nachzuweisen; an seiner Stelle trat stets direct das Oxythiazol auf.

Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Rhodanaceton bei Anwesenheit von Wasser allmälig in Methyloxythiazol. Während das ölige Rhodanaceton im Exsiccator, also bei Ausschluss von Wasser, vollständig

unverändert bleibt, zieht es an der Luft unter Bräunung Wasser an und liefert nach längerer Zeit beim Ausäthern der wässrigen Lösung Krystalle von Oxythiazol. Auch wenn man aus den nach pag. 22 hergestellten, nicht getrockneten ätherischen Extrakten den Aether abdestillirt, statt ihn im Vacuum abzudunsten, wurde stets, von etwas Schmiere abgesehen, hauptsächlich das krystallisirte Methyloxythiazol erhalten.

So erklärt es sich auch, dass *A. Hantzsch und J. Weber*, die dieses Verfahren einschlugen, das Rhodanaceton übersehen mussten. — Am schnellsten wandelt sich das ölige Keton in das krystallisirte Oxythiazol um, wenn die wässrige Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure eine Zeit lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird.

Auf Grund dieses Verhaltens muss auch behauptet werden, dass trotz der nunmehr nachgewiesenen Existenz des Rhodanacetons die von *Tscherniac und Hellon* also benannte und ebenfalls ölige Substanz günstigsten Falles ein Gemisch von Rhodanaceton und Oxythiazol gewesen sein muss; denn dieses sog. „reine Rhodanaceton" war durch Auflösen in heissem Wasser erhalten worden, musste also wenigstens partiell in das Oxythiazol umgewandelt worden sein.

Den bereits von *A. Hantzsch und J. Weber* angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, dass das Rhodanaceton durch Phosphorpentachlorid in ein Chlorhaltiges Oel, jedenfalls chlorirtes Methylthiazol, übergeht, welches indess wegen geringer Ausbeute und Unbeständigkeit nicht näher untersucht wurde.

Durch die hier mitgetheilten Beobachtungen hat sich die directe Gewinnung von Methyloxythiazol auch noch etwas verbessern lassen. Indem man im übrigen nach der Angabe von *A. Hantzsch und J. Weber*[1]) verfährt, lässt man je-

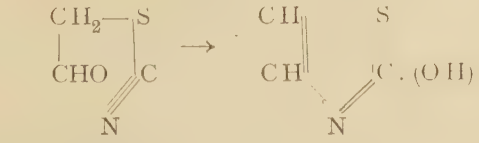
[1]) Ber. XX. 3127.

doch das Rhodanbaryum auf das Chloraceton ohne Abkühlung reagiren, kocht das Filtrat von Chlorbaryum noch einige Zeit und destillirt endlich den Alkohol ab. Ebenso wird der mit Wasser aufgenommene und von den theerigen Verunreinigungen befreite Rückstand sehr vortheilhaft unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Beschleunigung der Umlagerung des Rhodanketons, direkt zum Sieden erhitzt und etwas eingeengt. Wenn man alsdann feste Soda zugesetzt und mit viel Aether wiederholt extrahirt, so krystallisirt das Oxythiazol aus dem Rückstande in wunderschön sternförmig gruppirten Nadeln. Diese Darstellungsmethode verlangt nur anderthalb Tag Arbeit und liefert eine etwas bessere, wenngleich auch nicht gerade befriedigende Ausbeute.

Im Anschluss an die Umwandlungen des aus Chloraceton und Rhodaniden entstehenden Productes sei noch kurz über einen analogen Versuch berichtet:

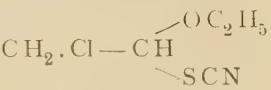
Reaction zwischen Dichloräther und Rhodanbaryum.

Dichloräther spaltet sich wie bekanntlich bei vielen Reactionen in Salzsäure, Alkohol und Monochloraldehyd und hätte somit, als letzterer wirkend, zuerst Rhodanaldehyd und aus diesem dann Oxythiazol bilden können:

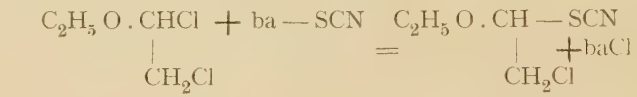


Rhodanaldehyd *Oxythiazol*

Fügt man einer alkoholischen Lösung von Rhodanbaryum in der Kälte tropfenweise Dichloräther zu, so scheidet sich sofort unter starker Erwärmung Chlorbaryum aus. Das Filtrat liefert indess, direct eingedunstet, nur ein öliges, anscheinend nicht homogenes Product; vielleicht besteht es hauptsächlich aus dem primären Einwirkungsproduct,

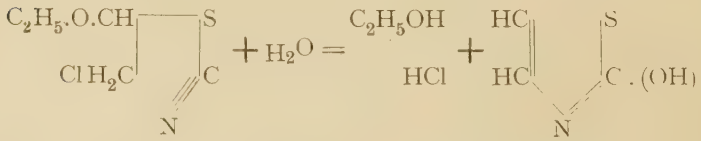


welches sich im Sinne der Gleichung:



gebildet haben könnte. Kocht man dagegen das Filtrat lange Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet dasselbe beim Versetzen mit viel Wasser einen in sehr kleinen glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 168° aus. Derselbe ist in Wasser nicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer, am leichtesten in heissem Alkohol löslich; auch Natron und concentrirte Salzsäure nehmen ihn beim Erwärmen unverändert auf, so dass man das Rohproduct zur Reinigung am besten in Natron löst, durch Säuren wieder fällt und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Schwerlöslichkeit und Höhe des Schmelzpunktes machten es bereits unwahrscheinlich, dass dieses Product das erwartete Oxythiazol sei, welches aus dem oben berührten primären Einwirkungsproduct sich folgendermassen hätte bilden sollen:



Oxythiazol.

Die Analyse führte in der That zu einer Formel, welche aus zwei Molecülen *„Oxythiazol“* durch Verlust eines Mol. Wasser abzuleiten ist. Vielleicht liesse sich die Substanz als ein *„Thiazyloxyd“* auffassen.

Zwei Schwefelbestimmungen nach *Carius* gaben:

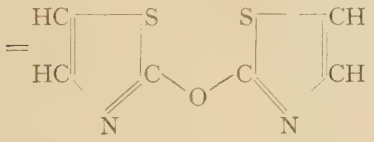
I. mit 0,1134 gr. Substanz 0,2926 gr. Baryumsulfat,
II. » 0,1169 gr. (reine) » 0,2909 gr. »

Zwei Verbrennungen im offenen Rohre gaben:

I. mit 0,1779 gr. Substanz 0,2431 gr. Kohlensäure,
II. » 0,2253 gr. » 0,3208 gr. » und 0,0674 gr. Wasser,

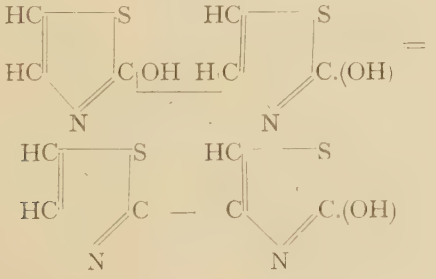
oder in Procenten:

Berechnet für $C_6H_4S_2N_2O$ = Gefunden



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C . .	30,13	30,0	38,70	—	—
H . .	2,17	—	3,32	—	—
S . .	34,78	—		35,34	34,20

Vielleicht könnte die Substanz aber auch ein *„Oxydithiazyl“* sein, falls sich das Wasser in folgender Weise abgespalten hätte:



Für diese Auffassung spricht die Leichtlöslichkeit und Unveränderlichkeit gegen Alkalien; dagegen spricht die Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid, welch' letzteres die Substanz intakt lässt, ohne eine Acetylverbindung zu liefern. Sowie vor allem die bemerkenswerthe Thatsache, dass dieses Product bei der Zinkstaubdestillation ganz deutlich eine wie Pyridin riechende Base — vielleicht Thiazol — entwickelte.

Die Natur dieses Productes soll durch eine eingehendere Untersuchung festgestellt werden.

II.

Ueberführung der Oxythiazole in Thiazole.

Die bisherige Untersuchung hat zwar den bereits von *A. Hantzsch und J. Weber* erkannten phenolartigen Character der Umwandlungsproducte der Rhodanketone vollständig bestätigt; der eigentliche Beweis für die Existenz des supponirten *„Thiazolringes“* in diesen Substanzen konnte indess nur durch die Darstellung der freien Thiazole aus diesen *„Oxythiazolen“* erbracht werden; dieselben mussten alsdann auch den Charakter der Pyridinbasen in gleichem Grade besitzen wie das Thiophen denjenigen des Benzols.

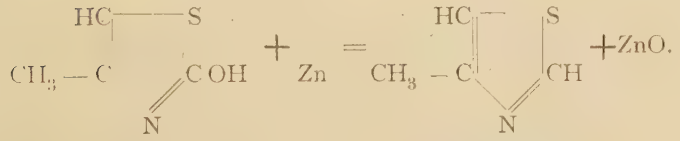
Die Reduction der Oxythiazole wurde auf verschiedene Weise versucht. In Anbetracht der von *A. W. Hofmann* vollzogenen Ueberführung des „Oxyphenylsenföls“ = „Oxybenzothiazols in „Methenylamidophenylmerkaptan“ = „Benzothiazol“ vermittelst des Chlorides (Chlorphenylsenföls) wurde auch hier zuerst das oben beschriebene Phenylchlorthiazol zu reduciren versucht. Allein der Versuch scheiterte an der leichten Rückbildung des Oxykörpers.

Reduction mit Zinkstaub und Eisessiglösung und sogar Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, sowohl des Chlorids als auch des Phenols, blieben erfolglos. Wenn übrigens das letzt genannte Agens hier gänzlich versagt, so könnte man gerade hierin den Phenolcharacter der Oxythiazole bestätigt finden; denn es werden bekanntlich auch die Phenole durch Jodwasserstoff nicht in die betreffenden Kohlenwasserstoffe verwandelt[1]).

Dafür liefert aber dasselbe Mittel, welches zur Reduction der Phenole und Oxypyridine Anwendung findet, auch hier die erwünschte Reaction: auch die *Oxythiazole gehen bei der Destillation über Zinkstaub in Thiazole über.*

Als erstes freies Thiazol wurde nach dieser Methode erhalten

Methylthiazol aus Methyloxythiazol:



Methyloxythiazol. *α-Methylthiazol.*

Zur Gewinnung desselben braucht man nicht von dem schwer ganz rein darzustellenden Oxythiazol auszugehen, sondern kann, nach Entfernung der Harze, direkt den öligen Rückstand des in Wasser löslichen Reactionsproductes von Chloraceton auf Rhodanbaryum verwenden. Man verreibt denselben mit überschüssigem Zinkstaub möglichst innig und füllt mit dem Gemisch ein Bajonettrohr, jedoch wegen des nachherigen Aufblähens beim Erhitzen nur zu etwa einem Viertel

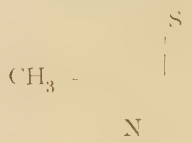
[1]) *Lellmann,* Organische Synthesen. 144.

an; mit der gekühlten Vorlage wird zweckmässig noch ein mit Salzsäure gefüllter Absorptionsapparat verbunden.

Die Destillation wird vorsichtig in Wasserstoffstrom vorgenommen; alsdann sammelt sich in der Vorlage ein gelbliches, grösstentheils in Salzsäure lösliches Oel, während zugleich ein starker Mercaptangeruch eine tiefer greifende Zersetzung anzeigt.

Zur Entfernung der theerigen Zersetzungsproducte schüttelt man das Gesammtdestillat mit verdünnter Salzsäure, entfernt die darin unlöslichen Oele durch Ausäthern und versetzt alsdann die saure Lösung vorsichtig mit festem Kali; hierbei steigt ein bräunliches Oel auf die Oberfläche; mit festem Kali scharf entwässert, liefert dasselbe nach ein- bis zweimaliger fractionirter Destillation das reine:

α Methylthiazol



Dasselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche und äusserst flüchtige Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen im allgemeinen und denjenigen des *α Picolins* im speciellen so täuschend besitzt, dass es von letzterem in dieser Hinsicht kaum zu unterscheiden wäre.

Auch die übrigen Eigenschaften der Base erinnern überaus an diejenigen des α Picolins; sie mischt sich nicht nur mit Alkohol und Aether, sondern auch mit kaltem Wasser in jedem Verhältnisse und wird wie die Pyridinbasen beim Erwärmen der wässrigen Lösung grösstentheils wieder abgeschieden; sie siedet bei 133,5 (corrig.), also nur wenig höher wie α Picolin vom Siedepunkt 129^0—130^0.

Das Methylthiazol, gleich den Pyridinbasen Lackmus nicht bläuend, bildet doch mit Leichtigkeit Salze, so ein zerfliessliches Chlorhydrat und ein gut krystallisirendes Platinsalz.

Die Ausbeute an reinem Methylthiazol ist in Folge einer partiellen Entschwefelung durch die Zinkstaubdestillation und vielleicht auch wegen der Unreinheit des Ausgangsmaterials sehr gering; es musste daher in Anbetracht der geringen zu Gebote stehenden Menge der Base und ihrer grossen Hygroskopicität auf eine direkte Analyse verzichtet werden; es wurde nur qualitativ nachgewiesen, dass sie ausserordentlich viel Schwefel enthält, dafür ihre Zusammensetzung durch diejenige des Platindoppelsalzes bewiesen.

Das auf die übliche Weise gewonnene

Platindoppelsalz

$$\left(C_3SN\begin{matrix}H_2\\CH_3\end{matrix}\,,\ H\,Cl\right)_2 Pt\,Cl_4$$

krystallisirt beim langsamen Verdunsten in prachtvollen grossen orangenroth gefärbten klino-rhombischen Prismen, die in Wasser merklich, in Alkohol schwer löslich sind und den Schmelzpunkt von 207^0 zeigen. Das Platindoppelzsalz des α Picolins besitzt ähnliche Krystallform, schmilzt aber bereits bei 178^0.

Eine Verbrennung im offenen Rohr gab mit 0,2446 gr. Substanz 0,1443 gr. Kohlensäure und 0,0482 gr. Wasser:

oder in Procenten:

	Berechnet für $C_8H_{12}S_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
C	15,83	16,06 Pct.
H	1,98	2,16 »

Eine Platinbestimmung mit 0,1090 gab 0,0350 Pt.

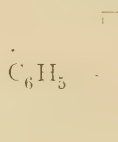
Pt	32,04	32,10 Pct.

Phenylthiazol aus Phenyloxythiazol.

Da sich Phenylchlorthiazol wegen der leichten Rückbildung des Oxykörpers nicht reduciren liess, musste auch hier zur Gewinnung der Base das Phenyloxythiazol mit Zinkstaub destillirt werden. Man erhält hierbei aber noch viel ungünstigere Ausbeute als bei der methylirten Base, indem das Phenyloxythiazol wohl in Folge der jedenfalls höher liegenden Reductionstemperatur grösstentheils weiter zersetzt und vor allem entschwefelt wird. Als Hauptproduct tritt hier *Benzaldehyd* auf; wird das nur aus wenigen Tropfen bestehende Destillat mit Salzsäure ausgeschüttelt, so bleibt die Hauptmenge ungelöst; dieselbe besass Bittermandelölgeruch, reducirte Silberlösung und gab mit Phenylhydrazin die krystallinische Fällung des Benzylidenhydrazons.

Aus der salzsauren Lösung erhielt man durch Kali das freie

α Phenylthiazol.



C_6H_5

N

dasselbe stellte ein farbloses, schwer bewegliches Oel dar, besass einen angenehmen, blumenähnlichen Geruch wie Diphenylamin resp. wie Phenypyridin, und war unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Säuren.

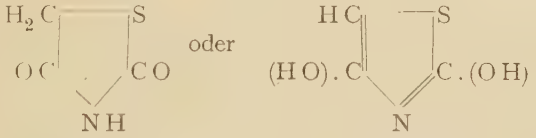
Selbst durch wiederholte Versuche konnte niemals eine für die Analyse hinreichende Menge erhalten, sondern nur einige Tropfen gesammelt werden, welche ziemlich genau bei 272 (unter 711 mm. Barometerstand) siedeten, also bei fast derselben Temperatur wie das α Phenylpyridin vom Siedepunkt 270°.

In Folge der überaus geringen Ausbeute und da dieses Phenylthiazol gleich den anderen Thiazolen inzwischen auf eine bequemere Weise erhalten worden ist, wurden diese Versuche abgebrochen.

III.

Zur Kenntniss der sog. „Senfölessigsäure".

Bereits von *A. Hantzsch* ist darauf hingewiesen worden, dass die durch Umlagerung der Rhodanessigsäure entstehende und nach *Vollhard* aus Thioharnstoff und Chloressigsäure erhaltene sog. „Senfölessigsäure" im Sinne ihrer von *Liebermann und Lange* richtig erkannten Constitution auch als ein Dioxy- oder ψ-Dioxythiazol aufgefasst werden kann.



Pseudodioxythiazol. *Dioxythiazol.*

Die hiernach vorhandene Analogie der Senfölessigsäure mit den Oxypyridinen tritt bereits dadurch hervor, dass sie keine eigentlich sauren, sondern nur phenolartige Eigenschaften besitzt.

Diese Analogien mit den Oxypyridinen noch etwas weiter zu entwickeln und zugleich die Beziehungen zum Thiazol durch die Reduction der Senfölessigsäure nachzuweisen, bildete

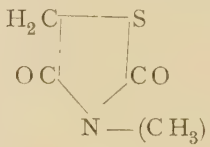
meine ursprüngliche Aufgabe; freilich scheiterten die Versuche sehr bald an der Leichtigkeit, mit welcher dieses sauerstoffreiche Thiazolderivat total zerfällt. Daher seien dieselben nur kurz am Schlusse erwähnt.

Die Aehnlichkeit mit den Oxypyridinen zeigt sich bei der

Methylirung der „Senfölessigsäure".

Das so erhaltene methylirte Derivat besitzt nämlich nicht die Eigenschaft eines Säureäthers, sondern verhält sich wie die aus α-Oxypyridinen (z. B. α-Oxylutidin) und α-Oxychinolinen (z. B. Carbostyril) erhaltenen Producte; gleich wie bei diesen ist das Methyl nicht an den Sauerstoff, sondern an den Stickstoff getreten, es resultirt also ein

ψ-Dioxythiazol-Methyläther = N-Methyl-ψ-dioxythiazol



Digerirt man 1 Mol. Dioxythiazol mit 1 Mol. Natriummethylat und etwas überschüssigen Jodmethyl in alkoholischer Lösung, unter gelindem Erwärmen bis zum Eintritt neutraler Reaction, so erhält man nach Verdunsten des Alkohols und Ausäthern der sehr concentrirten wässerigen Lösung ein dickes farbloses, etwas flüchtiges Oel von neutraler Reaction, welches über Schwefelsäure langsam erstarrt, aber sehr leicht wieder zerfliesst und in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether schwieriger löslich ist.

Die Analyse dieses über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Methyläthers ergab in Anbetracht der grossen Hygroscopicität befriedigende Resultate.

Zwei Verbrennungen im offenen Rohre ergaben:

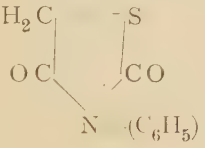
I. 0,2091 gr. Substanz gab 0,2774 gr. CO_2 und 0,0915 gr. H_2O.

II. 0,2339 gr. Substanz gab 0,3087 gr. CO_2 und 0,0876 gr. H_2O,

oder in Procenten:

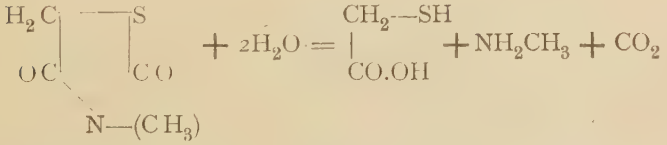
	Berechnet für $C_4H_5SNO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C . . .	36,64	36,18	36,0
H . . .	3,81	4,86	4,16

Das analoge „N-Phenyldioxythiazol“



wurde von *Lange* als ein Umwandlungsproduct des Diphenylthioharnstoffs erhalten[1]).

Dass das in die Senfölessigsäure eingeführte Methyl wirklich an Stickstoff gebunden ist, geht daraus hervor, dass dieser Methyläther beim Kochen mit Natron neben Kohlensäure und Thioglycolsäure, nachgewiesen durch die intensiv violette Färbung mit Eisenchlorid, *Methylamin* liefert nach der Gleichung:



[1]) Ber. XXII. 1594.

Die hierbei übergegangene Base zeigte die Carbylaminreaction und ihr Platindoppelsalz den Platingehalt des Methylaminsalzes.

	Berechnet	Gefunden
	für $(CH_3 . NH_2 , HCl)_2 PtCl_4$	
Pt . . .	41,61	40,94 Pct.

Wurde das Methyldioxythiazol in der beschriebenen Weise nochmals methylirt, so resultirte nicht das erwartete Dimethylderivat, sondern ein schön krystallisirtes, aber äusserst zerfliessliches Jodid vom Schmelzpunkt 70°. Als dasselbe mit frischgefälltem Chlorsilber digerirt und die Lösung des so erhaltenen Chlorids mit Platinchlorid versetzt wurde, entstanden schön roth gefärbte Prismen eines Platinsalzes, wahrscheinlich von der Formel $(C_3 H_7 NO_2 , HCl)_2 PtCl_4$. Eine Verbrennung dieses Platinsalzes ergab aus: 0,1329 gr. Substanz 0,0625 gr. Kohlensäure, 0,0455 gr. Wasser und 0,0462 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_3 H_7 NO_2 , HCl)_2 PtCl_4$	
C	12,26	12,80 Pct.
H	2,72	3,80 »
Pt	33,05	34,76 »

Da hiernach dieser dem *„Sarkosin"* isomere Körper nur durch Spaltung der Senfölessigsäure entstanden sein kann, so wurde von seiner weiteren Untersuchung abgesehen.

Alle directen *Reductionsversuche des Dioxythiazols zu Thiazol* schlugen ebenfalls fehl.

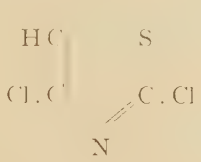
Das Dioxythiazol lieferte, mit Natriumamalgam, mit Natrium in siedend alkoholischer Lösung, sowie beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor neben Schwefelwasserstoff und

Essigsäure als stickstoffhaltiges Reductionsproduct fast nur Ammoniak; auch die Zinkstaubdestillation und die Einwirkung von Phosphortrisulfid, welch' letzterer vielleicht ähnlich wie die *Volhard'sche* Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure hätte verlaufen können, ergab dieselben negative Resultate.

Selbst durch Vermittlung des Productes der

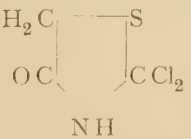
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxythiazol

gelangt man nicht zum Ziele. Zuerst entsteht, wenn man 1 Mol. Senfölessigsäure mit 1, 2 oder noch mehr Mol. Phosphorpentachlorid bis zur vollständigen Verflüssigung der Masse vorsichtig bei 130° behandelt, nie das erwartete *„Dichlorthiazol"*



sondern stets ein noch sauerstoffhaltiges Product von der Formel $C_3H_3Cl_2NOS$, welches man vielleicht bezeichnen könnte als

„Senfölessigsäuredichlorid".



Dasselbe bildet, aus Ligroin umkrystallisirt, kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 161°, welche sich bei 170° zersetzen.

Eine Verbrennung aus 0,1819 gr. Substanz ergab 0,1431 gr. Kohlensäure und 0,0334 gr. Wasser.

Eine Chlorbestimmung aus 0,2012 gr. Substanz ergab 0,3239 gr. Chlorsilber und 0,009 gr. Silber,

oder in Procenten:

	Berechnet für $C_3H_3Cl_2OSN$	Gefunden
C	20,93	21,31
H	1,75	2,02
Cl	41,28	42,27

Das Chlorid ist gegen Wasser sehr empfindlich, bildet damit Senfölessigsäure zurück und ist daher nur schwierig rein zu erhalten.

Da sich, wie bereits erwähnt, auch dieses Chlorid nicht reduciren lässt, sondern z. B. mit Zinkstaub und Eisessig Dioxythiazol regenerirt und mit anderen Reductionsmitteln dieselben Zersetzungsproducte wie jenes liefert, so erweisen diese zahlreichen erfolglosen Versuche wenigstens zur Genüge, dass, wohl wegen der durch den Sauerstoffreichthum verminderten Stabilität des Thiazolringes, *das Dioxythiazol im Gegensatze zu den Monoxythiazolen nicht zu Thiazol reducirt werden kann.*

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I.

Die Bildung von Oxythiazolen aus Rhodanketonen vollzieht sich genau wie die Bildung der Senfölessigsäure aus Rhodanessigsäure. Wie an den phenylirten Körpern nachgewiesen worden ist, entsteht, aus Bromacetophenon und Rhodaniden zuerst das echte Rhodanacetophenon; aus diesem durch Wasseraufnahme das sehr unbeständige Carbaminthioacetophenon und aus letzterem das bisher als ein Polymeres betrachtete Phenyloxythiazol. In der Fettreihe sind die Rhodanketone viel unbeständiger und die Zwischenproducte der Carbaminthioketone überhaupt nicht zu isoliren; das α Rhodanaceton ist zwar darstellbar, wandelt sich aber sehr leicht in Methyloxythiazol um.

II.

Die **Oxythiazole** lassen sich durch Zinkstaub, wie die Phenole und Oxypyridine, zu den sauerstofffreien Stammkörpern reduciren. Diese Thiazole zeigen durchaus das zu erwartende Verhalten von Pyridinbasen in denen nach Art der Ableitung des Thiophens von Benzol zwei Methingruppen durch Schwefel ersetzt sind.

III.

Die als **„Dioxythiazol"** aufzufassende Senfölessigsäure zeigt zwar phenolartige Eigenschaften, lässt sich indess nicht zu Thiazol reduciren.